

JC09 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2005

DOCKET NO.: 278847US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Yasushi SHIRAKI  
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION  
FILED: HERewith  
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04608  
INTERNATIONAL FILING DATE: March 31, 2004  
FOR: ANTIOXIDANT AND BISAMINOPHENOL DERIVATIVE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

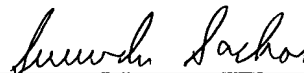
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2003-099104	02 April 2003
Japan	2003-410630	09 December 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04608. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/004608

31. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 9 1 0 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 9 9 1 0 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): 出光石油化学株式会社

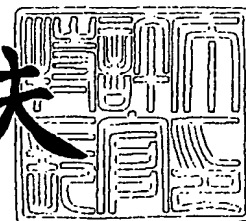
RECEIVED	
27 MAY 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 9 8 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP703

【提出日】 平成15年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/133

【発明の名称】 酸化防止剤

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

【氏名】 白木 安司

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【包括委任状番号】 0000758

【プルーフの要否】 要

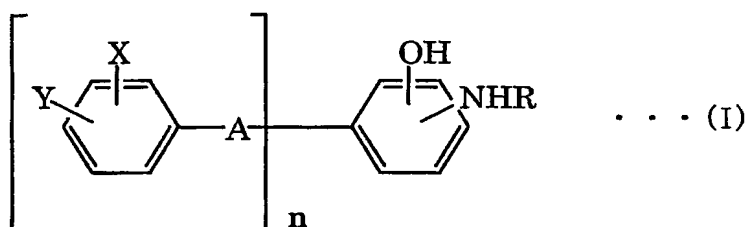
【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化防止剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、 $R$ は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、 $X$ は水素原子又は $OH$ 基、 $Y$ は水素原子又は $NHR$ 、 $A$ は直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環に $OH$ 基と $NHR$ 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、 $n$ は0又は1を示すが、 $n$ が0で $R$ が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤。

【請求項 2】 プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である請求項 1 記載の酸化防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な酸化防止剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキルアミノ基とが導入されてなる芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、酸化防止効果に優れ、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適な酸化防止剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、酸化防止剤は、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品、食品など、様

々な分野に広く用いられており、その使用の主な目的は、これら各種製品が酸素により望ましくない変化を受けるのを抑制することである。

このような酸化防止剤としては各種のものがあるが、その中で、ラジカル連鎖禁止剤（一次酸化防止剤）は、自動酸化において発生するラジカルを捕捉し、ラジカル発生を抑制して、ラジカル連鎖を切断するもので、2, 6-ジ-tertブチル-p-クレゾールで代表されるヒンダードフェノール系化合物や、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンで代表されるアミン系化合物などが主流である。また、酸化防止剤の中で過氧化物分解剤（二次酸化防止剤）は、自動酸化で生成する過氧化物を不活性な化合物に分解して連鎖反応への寄与を切断するもので、硫黄系やリン系化合物が最もよく用いられている。この過氧化物分解剤と前記のラジカル連鎖禁止剤とを併用することにより、互いに相乗効果を発揮することが知られている。

### 【0003】

前記一次酸化防止剤においては、一般的にアミン系化合物の方がフェノール系化合物に比べて抗酸化能が高いが、酸化生成物の色が濃いために、アミン系化合物は、ゴム製品など着色が問題とならない分野に用いられている。

ゴム製品に用いられるアミン系酸化防止剤の代表的なものとしては、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称3C）、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称6C）などがある。

また、p-アミノフェノール誘導体とアニリンなどから得られる高分子量のジアミンも知られている（例えば、特許文献1参照）。

一方、フェノール系酸化防止剤の代表的なものとしては、一核体の2, 6-ジ-tertブチル-p-クレゾール（通称BHT）、二核体の2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tertブチルフェノール）（通称2246）、四核体のテトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tertブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「Irganox 1010」）などがある。

### 【0004】

このような酸化防止剤に対しては、少量の添加でより高い抗酸化能を発揮するものが望まれている。また、揮発性、移行性、抽出性などに関して、低分子量酸化防止剤よりも、高分子量酸化防止剤の方が優れており、特にプラスチック分野においては、高分子量酸化防止剤が使用される傾向にある。

ところで、芳香環上にヒドロキシル基とアミノ基とが隣接して導入されてなる二核体の芳香族化合物は、これまで、耐熱性や電気絶縁性などに優れるポリベンゾオキサゾールの原料として積極的に研究がなされてきたが、その抗酸化能についての知見は、ほとんどないのが実状である。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開昭53-103429号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供することを目的とするものである。

#### 【0007】

##### 【発明を解決するための手段】

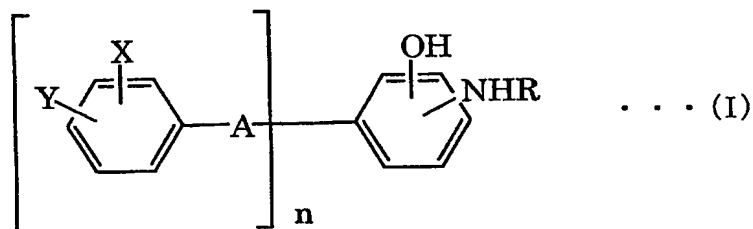
本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、芳香環上の隣接した位置に存在するヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキル置換アミノ基の分子内インターラクションに着目し、特定の構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

#### 【0008】

## 【化2】



## 【0009】

(式中、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又はNHR、Aは直接結合、—O—、—NH—、—SO<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—又は—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHR基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤、及び

(2) プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である上記(1)の酸化防止剤、を提供するものである。

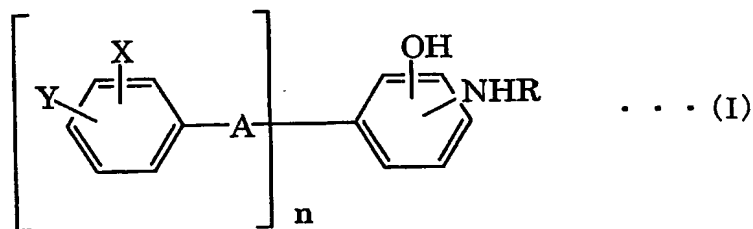
## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

本発明の酸化防止剤は、一般式(I)

## 【0011】

## 【化3】



## 【0012】

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなるものである。

前記一般式(I)において、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、



Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又はNHRを示す。ここで、Rのうちの炭素数1～20のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基などが挙げられる。これらの中で炭素数1～10のアルキル基が好ましい。

Aは、直接結合、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHR基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。

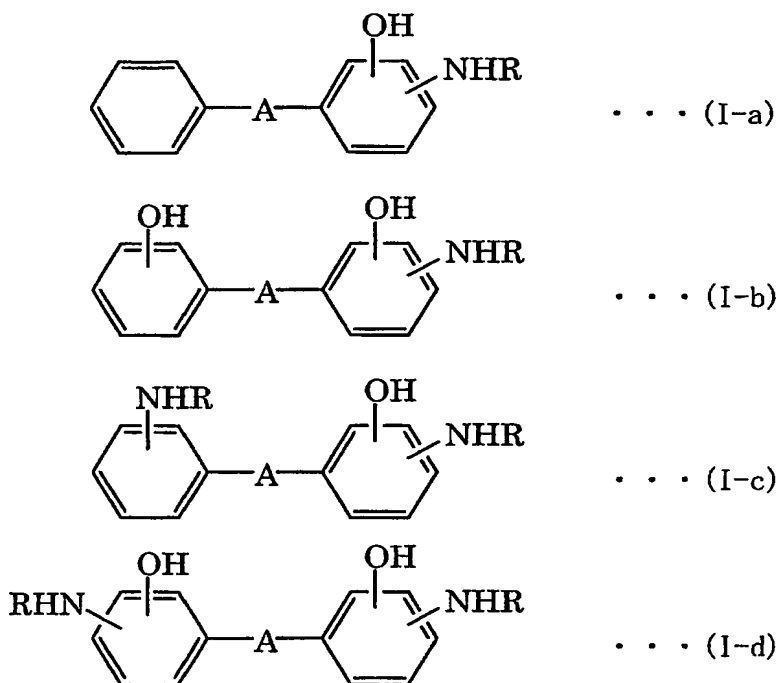
#### 【0013】

前記一般式(I)においては、nが0である化合物としては、例えば2-メチルアミノフェノール、2-エチルアミノフェノール、2-n-プロピルアミノフェノール、2-イソプロピルアミノフェノール、2-n-ブチルアミノフェノール、2-イソブチルアミノフェノール、2-n-又はイソペンチルアミノフェノール、2-n-又はイソヘキシルアミノフェノール、2-n-又はイソヘプチルアミノフェノール、2-n-又はイソオクチルアミノフェノール、2-n-又はイソノニルアミノフェノール、2-n-又はイソデシルアミノフェノールなどが挙げられる。

前記一般式(I)において、nが1である化合物としては、例えば一般式(I-a)～一般式(I-d)

#### 【0014】

## 【化4】



## 【0015】

(式中、R 及び A は、前記と同じであり、一つのベンゼン環に OH 基と NHR 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)

で表される化合物が挙げられる。

前記一般式 (I-a) で表される化合物としては、例えば 3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、3

ーアミノー4ーヒドロキシジフェニルアミン、3ーアルキルアミノー4ーヒドロキシジフェニルアミン、4ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、4ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、2ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、2ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、3ーアミノー2ーヒドロキシジフェニルアミン、3ーアルキルアミノー2ーヒドロキシジフェニルアミン、3ーアミノー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、3ーアルキルアミノー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、4ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、4ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、2ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、2ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、3ーアミノー2ーヒドロキシジフェニルスルホン、3ーアルキルアミノー2ーヒドロキシジフェニルスルホン、3ーアミノー4ーヒドロキシジフェニルメタン、3ーアルキルアミノー4ーヒドロキシジフェニルメタン、4ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルメタン、4ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニルメタン、2ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルメタン、2ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニルメタン、3ーアミノー2ーヒドロキシジフェニルメタン、3ーアルキルアミノー2ーヒドロキシジフェニルメタン、2ーフェニルー2ー(3ーアミノー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2ーフェニルー2ー(3ーアルキルアミノー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2ーフェニルー2ー(4ーアミノー3ーヒドロキシフェニル)プロパン、2ーフェニルー2ー(4ーアルキルアミノー3ーヒドロキシフェニル)プロパン、2ーフェニルー2ー(2ーアミノー3ーヒドロキシフェニル)プロパン、2ーフェニルー2ー(2ーアルキルアミノー3ーヒドロキシフェニル)プロパン、2ーフェニルー2ー(3ーアミノー2ーヒドロキシフェニル)プロパン、2ーフェニルー2ー(3ーアルキルアミノー2ーヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

#### 【0016】

前記一般式(I-b)で表される化合物としては、例えば3ーアミノー3'ー4ージヒドロキシジフェニル、3ーアルキルアミノー3'ー4ージヒドロキシジフェニル、3ーアミノー4, 4'ージヒドロキシジフェニル、3ーアルキルア

ミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3-アミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノ-3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(3-アミノ-4-ヒ

ドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (3 - アルキルアミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (3 - アルキルアミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アルキルアミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アルキルアミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。

### 【0017】

前記一般式 (I - c) で表される化合物としては、例えば 3, 3' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニル、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニル、3, 4' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニル、3, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニル、3', 4 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニル、3', 4 - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニル、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニル、3, 3' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4 - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4 - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルアミン

、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルメタン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

#### 【0018】

前記一般式(I-d)で表される化合物としては、例えば3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ

ジフェニル、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジ(アルキルアミノ)-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジ(アルキルアミノ)-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3

, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジ (アルキルアミノ) -3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2'-ジ (アルキルアミノ) -3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジ (アルキルアミノ) -2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス [3- (アルキルアミノ) -4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス [4- (アルキルアミノ) -3-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス (2-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス [2- (アルキルアミノ) -3-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-2-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス [3- (アルキルアミノ) -2-ヒドロキシフェニル] プロパンなどが挙げられる。

#### 【0019】

これらの例示化合物におけるアルキルアミノ基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-又はイソペンチル基、n-又はイソヘキシル基、n-又はイソヘプチル基、n-又はイソオクチル基、n-又はイソデシル基などを挙げることができる。

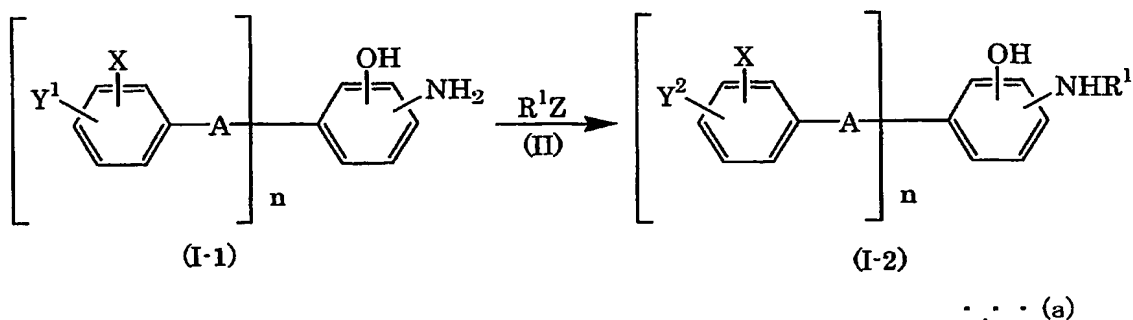
次に本発明の芳香族ヒドロキシアミン誘導体の製造方法について説明する。

一般式 (I) において、Rが炭素数1~20のアルキル基である一般式 (I-2) で表される化合物は、例えば下記の反応式 (a) に従って製造することができる。

#### 【0020】



## 【化5】



## 【0021】

(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～20のアルキル基、 $\text{Y}^1$ は水素原子又は $\text{NH}_2$ 基、 $\text{Y}^2$ は水素原子又は $\text{NHR}^1$ 、 $\text{Z}$ はハロゲン原子を示し、 $\text{X}$ 、 $\text{A}$ 及び $n$ は前記と同じ意味であり、一つのベンゼン環に $\text{OH}$ 基と $\text{NH}_2$ 基又は $\text{NHR}^1$ 基とが導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)

適当な溶媒、例えばジメチルホルムアミドなどの溶媒中において、ほぼ化学量論的な割合の一般式(I-1)で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体と、一般式(II)で表されるアルキルハライド(例えばアルキルクロリド、アルキルブロミド、アルキルヨードなど)とを、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下に、通常0～100℃、好ましくは10～60℃の範囲の温度で反応させることにより、 $\text{N}$ -モノアルキル置換体の一般式(I-2)で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体を得られる。

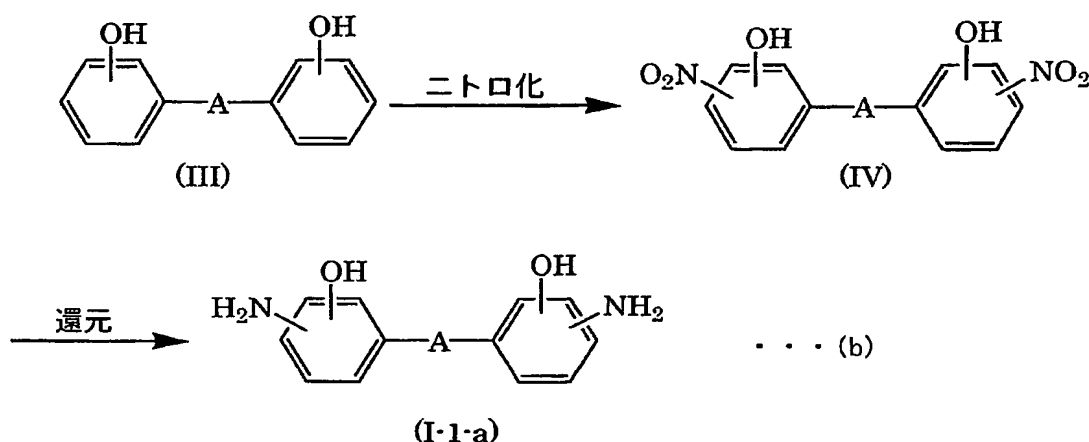
## 【0022】

前記ハロゲン化水素捕捉剤としては、無機塩基化合物及び有機塩基化合物を用いることができる。無機塩基化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられ、有機塩基化合物としては、例えばトリエチルアミンなどの第三級アミン、ピリジン、ピコリンなどが挙げられる。

また、一般式(I-1-a)で表されるビスアミノフェノール体は、例えば下記の反応式(b)に従って製造することができる。

## 【0023】

## 【化 6】



## 【0024】

〔式中、一般式 (IV) における OH 基と NO<sub>2</sub> 基、及び一般式 (I-1-a) における OH 基と NH<sub>2</sub> とは、隣接した位置に存在する。A は前記と同じである。〕

ニトロ化反応に対して不活性である適当な溶媒、例えばジクロロメタンなどの溶媒中において、一般式 (III) で表されるビスフェノール体を、硝酸などのニトロ化剤により、通常 -30 ~ 30℃、好ましくは 0℃ ~ 室温において 1 ~ 10 時間程度ニトロ化して、一般式 (IV) で表されるビスニトロフェノール体を得る。このニトロ化反応において、ヒドロキシル基は電子供与性基であることから、ニトロ基は、通常ヒドロキシル基に対して、o-位と p-位に導入される。したがって、ヒドロキシル基に対して、p-位に二価の基である A が結合している場合、特に高い選択率で o-ニトロフェノール体を得られる。

## 【0025】

次いで、このビスニトロフェノール体 (IV) を、適当な溶媒、例えばアルコール系溶媒中において、還元触媒の存在下、水素ガスなどの還元剤により還元処理する。前記還元触媒としては、例えばパラジウム/カーボン、ニッケルや白金などの金属触媒をアルミナ、シリカゲル、ゼオライトなどに担持させたものなどを用いることができる。還元処理は、通常 0.1 ~ 10 MPa の圧力下、常温 ~ 100℃ 程度の温度にて 1 ~ 20 時間程度行われる。このようにして、一般式 (I-1-a) で表されるビスアミノフェノール体を得られる。

前記一般式 (I) で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体は、高い抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品 (潤滑油や燃料油など) などの酸化防止剤として用いられる。

#### 【0026】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等によって限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において、抗酸化能は次の測定による酸素吸収開始時間より判定した。

##### (抗酸化能の測定方法)

テトラリン 50 g に試料 0.05 モルと重合開始剤の AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.02 g (0.12 ミリモル) を添加し、室温下で攪拌し、完全に溶解させた。この液を JIS K2287 に準拠し、酸化安定度試験機で測定した。なお、酸化安定度試験は酸素圧 0.7 MPa 下で 100℃ の条件で行い、酸素圧が 5% 低下した時間を酸素吸収開始時間とした。

#### 【0027】

##### 実施例 1 (2-(イソプロピルアミノ)フェノール A の合成)

窒素置換した 100 ml のフラスコに o-アミノフェノール 12 g (109.92 ミリモル) とジメチルホルムアミド (DMF) を 60 ml 添加し、室温下で攪拌し溶解させた。次いで該溶液に、2-ヨードプロパン 22.4 g (132 ミリモル) (2-ヨードプロパン/o-アミノフェノール モル比 1.2)、および触媒として炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ ) を 11.4 g (114 ミリモル) を添加し、室温下で 5 時間攪拌した。5 時間反応後は反応液に水を 50 ml 添加し反応を終了させた。

o-アミノフェノールの転化率は 72% であり、得られた N-アルキル化物のモノ体の選択率 (モノ体とジ体の中のモノ体の比率) は 73% であった。

得られた水の入った生成液を酢酸エチル 50 ml で 3 回抽出し、抽出した有機層を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥させた。その後、蒸発器で濃縮し、濃縮液にヘキサンを加えて未反応の o-アミノフェノールを析出させた。これを吸引濾過により結晶を

除去し、濾液に水を添加して生成物の 2-（イソプロピルアミノ）フェノールを析出させた。生成物の 2-（イソプロピルアミノ）フェノール純度は 96.4% であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

#### 【0028】

実施例 2（2-（イソプロピルアミノ）フェノール B の合成）

実施例 1 において 2-ヨードプロパン／o-アミノフェノール モル比を 1.0 とし、3 時間かけて 2-ヨードプロパンを滴下し、その後 2 時間室温下で攪拌した以外は、実施例 1 と同様に行った。

o-アミノフェノールの転化率は 58% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 99%、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 370 分であった。

#### 【0029】

実施例 3（2-（sec-ブチルアミノ）フェノールの合成）

実施例 1 において 2-ヨードプロパンの代わりに 2-ヨードブタンを用いた以外は、実施例 1 と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は 48% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 100% であった。

反応後の後処理は、酢酸エチル濃縮液にヘキサンを加えて攪拌し、吸引濾過により固形物（未反応の o-アミノフェノール）と濾液に分離し、濾液のヘキサン層を水洗し、更に未反応の o-アミノフェノールを分離した。

濾液にはメタノールを添加しヘキサン層（未反応の 2-ヨードブタンを含む）とメタノール層に分離した。メタノール層を蒸発乾固すると生成物の 2-（sec-ブチルアミノ）フェノールが得られた。

得られた 2-（sec-ブチルアミノ）フェノールの純度は 99.2% であった。o-アミノフェノールの転化率は 50% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 100%、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 300 分であった。

#### 【0030】

実施例 4（2-（1-メチルペンチルアミノ）フェノールの合成）

実施例 3 において 2-ヨードブタンの代わりに 2-ヨードヘキサンを用いた以

外は、実施例 3 と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は 93% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 41% であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 320 分であった。

#### 【0031】

実施例 5 (2-(1-メチルペンチルアミノ)フェノールの合成)

実施例 4 において 2-ヨードヘキサン/o-アミノフェノール モル比を 0.8 とし、4.5 時間かけて 2-ヨードヘキサンを滴下し、その後 0.5 時間室温で攪拌した以外は、実施例 4 と同様に行った。o-アミノフェノールの転化率は 71% であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は 86% であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 320 分であった。

#### 【0032】

実施例 6 (3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの合成)

200 ml の 4 口フラスコにジクロロメタン 50 ml と 4, 4'-ジヒドロキシジフェニル 9 g (48 ミリモル) を加え、冷却して温度を 0℃ 以下に設定した。その後反応温度を 0~5℃ の範囲に調整しながら 60 質量% 硝酸水溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後も更に 3 時間、0~5℃ に温度を調整しながら反応を続行した。反応終了後は反応液に水を 50 ml 加え反応を終了させた。

水の入った生成液は NaOH 水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を 2 層に分離し、水層は塩酸水で酸性 (pH 5) にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、DMF を添加しジクロロエタンを抽出した。4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジニトロジフェニルの収率は 96% であった。得られた 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジニトロジフェニル 3 g (10.9 ミリモル) と 5 質量% Pd/C 0.2 g とメタノール 60 ml を 100 ml のオートクレーブに仕込み、0.7 MPa の水素圧下、90℃ で加熱した。2 時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。反応終了後は反応液にテトラヒドロフラン (THF) を 50 ml 添加し、反応生成物を完全に溶解させた後、触媒を濾別した。その後エバポレートによりメタノールと THF を除去し生成物を得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 240 分であった。

#### 【0033】

実施例 7 (2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの合成)

実施例 6 において 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの代わりに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) を使用した以外は実施例 6 と同様の反応を行った。なお、反応終了後は、反応液に水を 50 ml 加え反応を終了させた。その後生成液を取り出し、NaHCO<sub>3</sub> 液で中和し、メタノールを 50 ml 添加した。

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が沈殿するので、固形物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル) プロパンの収率は 98 %であった。この化合物の水素添加反応を実施例 6 と同様に行い、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンを得た。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 280 分であった。

#### 【0034】

実施例 8 (4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ (イソプロピルアミノ) ジフェニルの合成)

実施例 1 において o-アミノフェノールの代わりに 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ (イソプロピルアミノ) ジフェニルの収率は 30 %であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 450 分であった。

#### 【0035】

実施例 9 (2, 2-ビス [3- (イソプロピルアミノ) -4-ヒドロキシフェニル] プロパンの合成)

実施例 1 において、o-アミノフェノールの代わりに 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンを用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。2, 2-ビス [3- (イソプロピルアミノ) -4-ヒドロキシフェニル] プロパンの収率は 30 %であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 520 分であった。

## 【0036】

## 比較例 1

市販の *o*-アミノフェノールについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 180 分であった。

## 【0037】

## 比較例 2

市販の 2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) について抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 180 分であった。

## 【0038】

## 比較例 3

市販の *N*-モノイソプロピルアニリンについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 120 分であった。

## 【0039】

## 比較例 4

市販の *N*-イソプロピル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン (3C) について抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は 160 分であった。

## 【0040】

## 【発明の効果】

本発明の酸化防止剤は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキル置換アミノ基が存在する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、分子内の前記ヒドロキシル基とアミノ基のインターラクションによって、優れた抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品などに好適に用いられる。

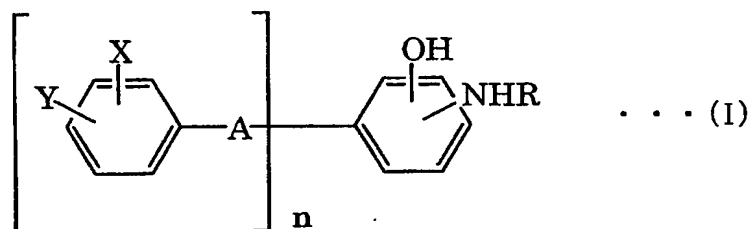
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又はNHR、Aは直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHRが導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤である。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 9 9 1 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 3 6 5 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 6 月 3 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号
氏 名	出光石油化学株式会社